

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-100469

(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-270669

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1998

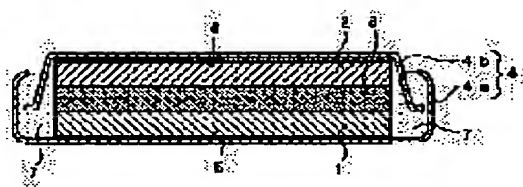
(72)Inventor : YOSHIMURA SEIJI  
NOMA TOSHIYUKI  
NISHIO KOJI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte battery excellent in a cycle characteristic, suppressing a nonaqueous electrolyte from reacting with a negative electrode in the nonaqueous electrolyte battery constituted of a positive electrode, the negative electrode and a nonaqueous electrolyte.

**SOLUTION:** In a nonaqueous electrolyte battery provided with a positive electrode 1, a negative electrode 2 and a nonaqueous electrolyte, a solvent containing boric acid ester is used for the solvent of the nonaqueous electrolyte. The boric acid ester is preferably selected from triethyl borate and tri-n-propyl borate, and the mixed solvent mixed with boric acid ester and chain carbonate at the volume ratio in the range of 10-95:90-5 is preferably used for the solvent of the nonaqueous electrolyte.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3462764

[Date of registration] 15.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-100469

(P2000-100469A)

(43) 公開日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テ-マ-コ-ト\* (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-270669

(22) 出願日

平成10年9月25日 (1998. 9. 25)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

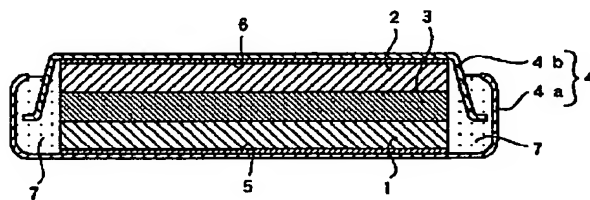
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水電解質電池において、非水系電解液が負極等と反応するのを抑制し、サイクル特性に優れた非水電解質電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極1と、負極2と、非水系電解液とを備えた非水電解質電池において、上記の非水系電解液の溶媒としてホウ酸エステルが含有されたものを用いた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水電解質電池において、上記の非水系電解液における溶媒としてホウ酸エステルが含有されていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した非水電解質電池において、前記のホウ酸エステルが、ホウ酸トリエチルとホウ酸トリ-*n*-プロピルとから選択されることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載した非水電解質電池において、前記の非水系電解液の溶媒として、ホウ酸エステルと鎖状炭酸エステルとが 10～95：90～5 の範囲の体積比で混合された混合溶媒を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 に記載した非水電解質電池において、前記の非水系電解液の溶媒として、ホウ酸エステルと鎖状炭酸エステルとが 30～70：70～30 の範囲の体積比で混合された混合溶媒を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れか 1 項に記載した非水電解質電池において、前記の非水系電解液中に、フッ素原子を含む溶質が含有されていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れか 1 項に記載した非水電解質電池において、前記の負極に金属リチウムを用いたことを特徴とする非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水電解質電池に係り、特に、非水系電解液を改良して、非水電解質電池におけるサイクル特性を向上させた点に特徴を有するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池として、非水系電解液を用いてリチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質電池においては、その非水系電解液として、プロピレンカーボネートやジメチルカーボネート等の溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム  $\text{LiPF}_6$  や過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$  等の溶質を溶解させたものが一般に使用されている。

【0004】また、近年においては、特開昭 63-32870 号公報に示されるように、負極における充放電の電流効率を向上させるために、非水系電解液における溶媒として、3 又は 4 位における水素をアセチル基で置換したアセチルプロピレンカーボネートを使用するようにしたもののが提案された。

【0005】しかし、上記のような非水電解質電池の場合、

上記の非水系電解液が負極等と反応してしまい、この非水電解質電池におけるサイクル特性が低下するという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水電解質電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、非水系電解液が負極等と反応するのを抑制し、サイクル特性に優れた非水電解質電池が得られるようにすることを課題とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項 1 における非水電解質電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水電解質電池において、上記の非水系電解液の溶媒としてホウ酸エステルが含有されたものを用いるようにしたのである。

【0008】そして、この請求項 1 に示す非水電解質電池のように、非水系電解液の溶媒としてホウ酸エステルが含有されたものを用いると、この非水系電解液と接触する負極等との界面にリチウムイオン等のイオンを通過させる被膜が形成され、この被膜により非水系電解液と負極等とが反応するのが抑制されて、非水電解質電池におけるサイクル特性が向上すると考えられる。

【0009】ここで、上記の請求項 1 における非水電解質電池において、非水系電解液の溶媒として含有させるホウ酸エステルの種類については特に限定されず、例えば、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリ-*n*-プロピル、ホウ酸トリメチル等を用いることができる。

【0010】そして、請求項 2 に示すように、上記のホウ酸エステルとして、ホウ酸トリエチルやホウ酸トリ-*n*-プロピルを用いると、非水電解質電池におけるサイクル特性がより向上するようになる。

【0011】また、上記の請求項 1 における非水電解質電池においては、非水系電解液の溶媒としてホウ酸エステルが含有されていればよく、溶媒にホウ酸エステルだけをを用いる他に、このホウ酸エステルと他の一溶媒とを混合させて使用することも可能である。

【0012】ここで、ホウ酸エステルと混合させる他の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルや、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の溶媒を用いることができる。

【0013】そして、請求項 3 に示すように、ホウ酸エステルと鎖状炭酸エステルとを 10～95：90～5 の範囲の体積比で混合させた混合溶媒を使用すると、非水電解質電池におけるサイクル特性がより向上し、さらに

請求項4に示すように、ホウ酸エステルと鎖状炭酸エステルとを30～70：70～30の範囲の体積比で混合させた混合溶媒を用いると、非水電解質電池におけるサイクル特性がより一層向上する。

【0014】また、上記の非水系電解液において、上記の溶媒に溶解させる溶質としては、一般に使用されている公知の溶質を用いることができ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBiF}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiGaF}_4$ 、 $\text{LiInF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等のリチウム化合物を用いることができる。

【0015】そして、請求項5に示すように、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等のフッ素原子を含む溶質を用いると、非水電解質電池におけるサイクル特性がより一層向上する。

【0016】また、この発明の非水電解質電池において、その正極を構成する正極材料としては、例えば、二酸化マンガン、リチウム含有マンガン酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有バナジウム酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウム含有クロム酸化物、リチウム含有チタン酸化物等が使用される。

【0017】また、この発明の非水電解質電池において、その負極を構成する負極材料としては、例えば、金属リチウム、 $\text{Li-Al}$ 、 $\text{Li-In}$ 、 $\text{Li-Sn}$ 、 $\text{Li-Pb}$ 、 $\text{Li-Bi}$ 、 $\text{Li-Ga}$ 、 $\text{Li-Sr}$ 、 $\text{Li-Si}$ 、 $\text{Li-Zn}$ 、 $\text{Li-Cd}$ 、 $\text{Li-Ca}$ 、 $\text{Li-Ba}$ 等のリチウム合金、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 等の電位が正極材料よりも低い金属酸化物等が使用される。

【0018】ここで、請求項6に示すように、負極に金属リチウムを用いた場合には、非水電解質電池におけるサイクル特性を向上させる効果が顕著になる。

【0019】

【実施例】以下、この発明に係る非水電解質電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質電池においては、サイクル特性が向上することを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る非水電解質電池は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0020】（実施例1～3及び比較例1～4）これらの実施例1～3及び比較例1～4においては、正極と負極を下記のようにして作製すると共に、非水系電解液を下記のようにして調製し、図1に示すような直径が20mm、厚みが2.5mmになった扁平なコイン型のリチ

ウム二次電池を作製した。

【0021】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、正極材料に $\text{LiCoO}_2$ 粉末を用い、この $\text{LiCoO}_2$ 粉末と、導電剤である炭素材料と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンとが90：6：4の重量比になった正極合剤を調製し、これをアルミニウムからなる正極集電体上に塗布し、これを加圧成形した後、150℃で2時間真空乾燥させて、直径が16mm、厚みが1.0mmの円板状になった正極を作製した。

【0022】〔負極の作製〕負極を作製するにあたっては、金属リチウムの圧延板を円形に打ち抜いて、直径が16mm、厚みが1.0mmの円板状になった金属リチウムの負極を作製した。

【0023】〔非水系電解液の調製〕非水系電解液を調製するにあたっては、その溶媒として、下記の表1に示すように、実施例1～3ではホウ酸エステルを用いるようにし、実施例1ではホウ酸トリメチルを、実施例2ではホウ酸トリエチルを、実施例3ではホウ酸トリ-n-プロピルを用いる一方、比較例1ではプロピレンカーボネートを、比較例2では4-アセチルプロピレンカーボネートを、比較例3ではエチレンカーボネートを、比較例4ではテトラヒドロフランを用いるようにした。

【0024】そして、溶質に $\text{LiPF}_6$ を用い、これらの各溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの割合で溶解させて各非水系電解液を調製した。

【0025】〔電池の作製〕電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして正極集電体5上に作製した正極1を用い、また上記の負極2をSUS製の負極集電体6に取り付けるようにした。

【0026】そして、直径が17mmになったポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータ3にそれぞれ上記の各非水系電解液を含浸させ、このように各非水系電解液が含浸されたセパレータ3をそれぞれ上記の正極1と負極2との間に設け、これらを正極缶4aと負極缶4bとで形成される電池ケース4内に収容させ、正極集電体5を介して正極1を正極缶4aに接続させる一方、負極集電体6を介して負極2を負極缶4bに接続させ、この正極缶4aと負極缶4bとを絶縁パッキン7によって電氣的に絶縁させて、各リチウム二次電池を作製した。

【0027】次に、上記のようにして作製した実施例1～3及び比較例1～4の各リチウム二次電池を用い、それぞれ充電電流1mAで充電終止電圧4.2Vまで充電した後、放電電流1mAで放電終止電圧3.0Vまで放電させ、これを1サイクルとして充放電を繰り返して行ない、その放電容量が初期の放電容量である50mAの半分の25mA以下になるまでのサイクル数を求め、これらの結果を下記の表1に示した。

【0028】

【表1】

負極材料：金属リチウム、溶質：LiPF <sub>6</sub>		
	非水系電解液に用いた溶媒の種類	サイクル数（回）
実施例1	ホウ酸トリメチル	35
実施例2	ホウ酸トリエチル	43
実施例3	ホウ酸トリ-n-プロピル	45
比較例1	プロピレンカーボネート	18
比較例2	4-アセチルプロピレンカーボネート	20
比較例3	エチレンカーボネート	19
比較例4	テトラヒドロフラン	15

【0029】この結果から明らかなように、非水系電解液における溶媒にホウ酸エステルを用いた実施例1～3の各リチウム二次電池は、非水系電解液における溶媒にホウ酸エステル以外の溶媒を使用した比較例1～4の各リチウム二次電池に比べて、放電容量が初期の放電容量の50%以下になるまでのサイクル数が多くなり、リチウム二次電池におけるサイクル特性が向上していた。特に、非水系電解液における溶媒にホウ酸トリエチルやホウ酸トリ-n-プロピルを用いた実施例2、3のリチウム二次電池においては、さらにサイクル特性が向上していた。

【0030】（実施例4～9）これらの実施例4～9においては、上記の非水系電解液の調製において、非水系電解液における溶媒として、上記の実施例3と同じホウ酸トリ-n-プロピルを用いる一方、非水系電解液に用いる溶質を変更し、下記の表2に示すように、実施例4ではLiBF<sub>4</sub>を、実施例5ではLiAsF<sub>6</sub>を、実施例6ではLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>を、実施例7ではLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を、実施例8ではLiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を、実施例9ではLiClO<sub>4</sub>を用いるようにした。

【0031】そして、これらの各溶質をそれぞれホウ酸トリ-n-プロピルに1mol/lの割合で溶解させて各非水系電解液を作製し、それ以外については、上記の実施例3の場合と同様にして、扁平なコイン型のリチウム二次電池を作製した。なお、実施例6、7、8のリチウム二次電池においては、前記の正極集電体及び正極缶4aをTa合金或いはTaで被覆することが好ましい。

【0032】また、このようにして作製した実施例4～9のリチウム二次電池についても、上記の実施例1～3の場合と同様にして充放電を行い、その放電容量が初期の放電容量である50mAの半分の25mA以下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表2に示した。

【0033】

【表2】

負極材料：金属リチウム、溶媒：ホウ酸トリ-n-プロピル		
	非水系電解液に用いた溶質の種類	サイクル数（回）
実施例3	LiPF <sub>6</sub>	45
実施例4	LiBF <sub>4</sub>	50
実施例5	LiAsF <sub>6</sub>	51
実施例6	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	48
実施例7	LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	43
実施例8	LiC(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	42
実施例9	LiClO <sub>4</sub>	37

【0034】この結果、非水系電解液における溶媒にホウ酸トリ-n-プロピルを用いた実施例4～9の各リチウム二次電池は、前記の比較例1～4の各リチウム二次電池に比べてサイクル特性が向上しており、また非水系電解液にフッ素原子を含む溶質を用いた実施例3～8の

各リチウム二次電池は、非水系電解液にフッ素原子を含まない溶質を用いた実施例9のリチウム二次電池に比べてサイクル特性がさらに向上していた。

【0035】（実施例10～13及び比較例5～8）非水系電解液を調製するにあたり、実施例10～13にお

いては、上記の実施例3の場合と同様に、ホウ酸トリ-  
n-プロピルに対してLiPF<sub>6</sub>を1mol/lの割合  
で溶解させ、また比較例5～8においては、上記の比較  
例1の場合と同様に、プロピレンカーボネートに対して  
LiPF<sub>6</sub>を1mol/lの割合で溶解させる一方、それ  
ぞれ使用する負極の種類を変更させた。

【0036】ここで、実施例10及び比較例5において  
は、負極を作製するにあたり、LiとAlとが20：8  
0の重量比になった圧延板を円形に打ち抜き、その後、  
LiとAlとを合金化させ、直径が16mm、厚みが 10  
1.0mmの円板状になったLi-Al合金からなる負  
極を得た。

【0037】また、実施例11及び比較例6において  
は、負極を作製するにあたり、負極材料に炭素材料を用  
い、この炭素材料と結着剤であるポリテトラフルオロエ  
チレンとが95：5の重量比になった負極合剤を調製  
し、これを加圧成形した後、150℃で2時間真空乾燥  
させて、直径が16mm、厚みが1.0mmの円板状に  
なった負極を得た。

【0038】また、実施例12及び比較例7において 20  
は、負極を作製するにあたり、負極材料に酸化スズを用  
い、この酸化スズと、導電剤である炭素材料と、結着剤

であるポリテトラフルオロエチレンとが90：6：4の  
重量比になった負極合剤を調製し、これを加圧成形した  
後、150℃で2時間真空乾燥させて、直径が16mm  
、厚みが1.0mmの円板状になった負極を得た。

【0039】また、実施例13及び比較例8において  
は、負極を作製するにあたり、負極材料に酸化チタンを  
用い、この酸化チタンと、導電剤である炭素材料と、結  
着剤であるポリテトラフルオロエチレンとが90：6：  
4の重量比になった負極合剤を調製し、これを加圧成形  
した後、150℃で2時間真空乾燥させて、直径が16  
mm、厚みが1.0mmの円板状になった負極を得た。

【0040】そして、上記のようにして作製した各負極  
を用いる以外は、上記の場合と同様にして、扁平なコイ  
ン型のリチウム二次電池を作製した。

【0041】また、このようにして作製した実施例10  
～13及び比較例5～8の各リチウム二次電池について  
も、上記の場合と同様にして充放電を行い、その放電容  
量が初期の放電容量である50mAの半分の25mA以  
下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表  
3に示した。

【0042】

【表3】

溶質：LiPF <sub>6</sub> 。			
	非水系電解液に用いた溶媒	負極材料の種類	サイクル数（回）
実施例3	ホウ酸トリ-n-プロピル	金属リチウム	45
実施例10	ホウ酸トリ-n-プロピル	Li-Al合金	50
実施例11	ホウ酸トリ-n-プロピル	炭素材料	56
実施例12	ホウ酸トリ-n-プロピル	酸化スズ	55
実施例13	ホウ酸トリ-n-プロピル	酸化チタン	52
比較例1	プロピレンカーボネート	金属リチウム	18
比較例5	プロピレンカーボネート	Li-Al合金	24
比較例6	プロピレンカーボネート	炭素材料	30
比較例7	プロピレンカーボネート	酸化スズ	29
比較例8	プロピレンカーボネート	酸化チタン	28

【0043】この結果、負極材料として金属リチウム以  
外のLi-Al合金、炭素材料、酸化スズ、酸化チタン  
を用いた場合においても、非水系電解液における溶媒に  
ホウ酸エステルのホウ酸トリ-n-プロピルを用いた実  
施例10～13の各リチウム二次電池は、非水系電解液  
における溶媒にプロピレンカーボネートを用いた比較例  
5～8の各リチウム二次電池に比べてサイクル特性が向  
上していた。

【0044】また、負極材料に金属リチウムを用いた実  
施例3のリチウム二次電池は、負極材料にLi-Al合  
金、炭素材料、酸化スズ、酸化チタンを使用した実施例 50

10～13の各リチウム二次電池よりもサイクル特性が  
向上する割合が高くなっていた。

【0045】（実施例14～20）これらの実施例14  
～20においては、非水系電解液を調製するにあたり、  
その溶媒として、ホウ酸エステルであるホウ酸トリ-n  
-プロピルと、ホウ酸エステル以外の溶媒とを1：1の  
体積比で混合させた混合溶媒を用いるようにした。

【0046】ここで、ホウ酸トリ-n-プロピルと混合  
させるホウ酸エステル以外の溶媒として、下記の表4に  
示すように、実施例14ではスルホランを、実施例15  
ではプロピレンカーボネートを、実施例16ではエチレ

ンカーボネートを、実施例17ではテトラヒドロフランを、実施例18ではジメチルカーボネートを、実施例19ではジエチルカーボネートを、実施例20ではエチルメチルカーボネートを用いるようにした。

【0047】そして、上記の各混合溶媒にそれぞれLiPF<sub>6</sub>を1mol/lの割合で溶解させて非水系電解液を調製し、それ以外については、上記の実施例1～3の場合と同様にして、扁平なコイン型のリチウム二次電池を作製した。

【0048】また、このようにして作製した実施例14～20の各リチウム二次電池についても、上記の実施例1～3の場合と同様にして充放電を行い、その放電容量が初期の放電容量である50mAの半分の25mA以下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表4に示した。

【0049】

【表4】

負極材料：金属リチウム、溶質：LiPF <sub>6</sub>		
	混合させる他の溶媒の種類	サイクル数（回）
実施例14	スルホラン	42
実施例15	プロピレンカーボネート	44
実施例16	エチレンカーボネート	45
実施例17	テトラヒドロフラン	42
実施例18	ジメチルカーボネート	52
実施例19	ジエチルカーボネート	55
実施例20	エチルメチルカーボネート	54

【0050】この結果、実施例14～20の各リチウム二次電池のように、非水系電解液における溶媒に、ホウ酸エステルとそれ以外の溶媒とを混合させた混合溶媒を用いた場合においても、前記の比較例1～4の各リチウム二次電池に比べてサイクル特性が向上していた。特に、ホウ酸エステルと混合させる他の溶媒として、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートのような鎖状炭酸エステルを用いた実施例18～20の各リチウム二次電池においては、非水系電解液における溶媒にホウ酸エステルだけを用いた実施例1～3の各リチウム二次電池や、ホウ酸エステルに鎖状炭酸エステル以外の溶媒を混合させた実施例14～17の各リチウム二次電池と比べても、さらにサイクル特性が向上していた。

【0051】次に、上記の実施例19に示すように、非水系電解液における溶媒に、ホウ酸トリ-n-プロピルとジエチルカーボネートとを混合させたものを用いるにあたり、ホウ酸トリ-n-プロピルとジエチルカーボネートとの体積比を下記の表5に示すように変更させ、それ以外は、上記の実施例19の場合と同様にして、各リチウム二次電池を作製した。

【0052】そして、このようにして作製した各リチウム二次電池についても、上記の実施例1～3の場合と同様にして充放電を行い、その放電容量が初期の放電容量である50mAの半分の25mA以下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表5に示した。

【0053】

【表5】



非水系電解液における溶媒の体積比		サイクル数 (回)
ホウ酸トリ-n-プロピル	ジエチルカーボネート	
0	100	20
5	95	45
10	90	50
30	70	53
50	50	55
70	30	53
90	10	48
95	5	48
100	0	45

【0054】この結果、非水系電解液における溶媒に、ホウ酸エステルであるホウ酸トリ-n-プロピルだけを用いたリチウム二次電池や、ホウ酸エステルであるホウ酸トリ-n-プロピルとジエチルカーボネートとの混合溶媒を用いたリチウム二次電池は、ホウ酸エステルであるホウ酸トリ-n-プロピルを加えずにジエチルカーボネートだけを使用したリチウム二次電池に比べて、サイクル特性が向上していた。

【0055】また、非水系電解液における溶媒に、ホウ酸エステルであるホウ酸トリ-n-プロピルだけを用いたリチウム二次電池に比べて、ホウ酸エステルであるホウ酸トリ-n-プロピルとジエチルカーボネートとを10～95：90～5の体積比で混合させた混合溶媒を使用したリチウム二次電池の方がサイクル特性がさらに向上しており、特に、ホウ酸トリ-n-プロピルとジエチルカーボネートとの体積比を30～70：70～30の

範囲にしたリチウム二次電池においては、一層サイクル特性が向上していた。

【0056】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水系電解質電池においては、非水系電解液の溶媒としてホウ酸エステルが含有されたものを用いるようにしたため、このような非水系電解液と負極等とが反応するのが抑制されて、非水系電解質電池におけるサイクル特性が向上した。

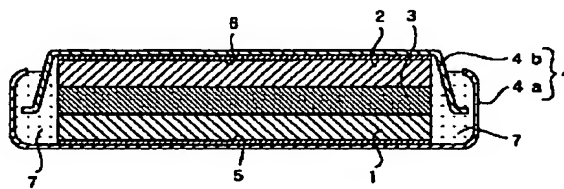
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例において作製したリチウム二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年12月1日（1998.12.1）

1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】次に、上記のようにして作製した実施例1～3及び比較例1～4の各リチウム二次電池を用い、それぞれ充電電流1mAで充電終止電圧4.2Vまで充電した後、放電電流1mAで放電終止電圧3.0Vまで放電させ、これを1サイクルとして充放電を繰り返して行ない、その放電容量が初期の放電容量である50mAhの半分の25mAh以下になるまでのサイクル数を求

め、これらの結果を下記の表 1 に示した。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】また、このようにして作製した実施例 4～9 のリチウム二次電池についても、上記の実施例 1～3 の場合と同様にして充放電を行い、その放電容量が初期の放電容量である 50mAh の半分の 25mAh 以下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表 2 に示した。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】また、このようにして作製した実施例 10～13 及び比較例 5～8 の各リチウム二次電池についても、上記の場合と同様にして充放電を行い、その放電容量が初期の放電容量である 50mAh の半分の 25mAh 以下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記

の表 3 に示した。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】また、このようにして作製した実施例 14～20 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1～3 の場合と同様にして充放電を行い、その放電容量が初期の放電容量である 50mAh の半分の 25mAh 以下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表 4 に示した。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】そして、このようにして作製した各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1～3 の場合と同様にして充放電を行い、その放電容量が初期の放電容量である 50mAh の半分の 25mAh 以下になるまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表 5 に示した。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ07 AK02 AL02 AL06  
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ03 BJ12 CJ08 DJ08